

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12. 3. 2004

REC'D 01 APR 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-096173
[ST. 10/C]: [JP 2003-096173]

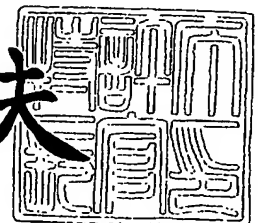
出 願 人
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 103H0150
【提出日】 平成15年 3月31日
【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/60
H01B 1/22
C23C 18/31
H01R 11/01

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 羽賀 剛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 増田 泰人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 林 文弘

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

【氏名】 奥田 泰弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 岡山 紀男

【代理人】

【識別番号】 100093528

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 繁明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-351490

【出願日】 平成14年12月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062189

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9721044

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 異方性導電膜及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部がそれぞれ独立して設けられていることを特徴とする異方性導電膜。

【請求項 2】 各導通部が、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成されている請求項 1 記載の異方性導電膜。

【請求項 3】 各導通部が、多孔質構造の樹脂部に連続して付着した導電性金属の粒子により形成されている請求項 1 または 2 記載の異方性導電膜。

【請求項 4】 導電性金属の粒子が、導電性金属の無電解めっき粒子である請求項 3 記載の異方性導電膜。

【請求項 5】 多孔質膜が、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の異方性導電膜。

【請求項 6】 多孔質構造の樹脂部が、それぞれポリテトラフルオロエチレンからなるフィブリルと該フィブリルによって互に連結されたノードとから形成された多孔質構造の該フィブリルとノードである請求項 5 記載の異方性導電膜。

【請求項 7】 導通部が、多孔質膜の多孔質構造を保持した状態で、多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成されている請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の異方性導電膜。

【請求項 8】 膜厚方向に圧力を加えることにより、膜厚方向にのみ導電性が付与される請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の異方性導電膜。

【請求項 9】 合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【請求項 10】 該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する貫

通孔を形成し、該貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させることにより、導通部を設ける請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 該基膜の複数箇所に、シンクロトン放射光もしくは波長250nm以下のレーザ光を照射して、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔を形成する請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 該基膜の複数箇所に、超音波加工により、第一表面から第二表面に貫通する貫通孔を形成する請求項10記載の製造方法。

【請求項13】 多孔質構造の樹脂部に導電性金属の粒子を付着させることにより、導通部を設ける請求項9乃至12のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項14】 各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に、無電解めっきにより導電性金属を付着させる請求項10乃至13のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項15】 各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に、化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させた後、化学還元反応による無電解めっきにより導電性金属を付着させる請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 多孔質膜が、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜である請求項9乃至15のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項17】 (1) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

(2) 一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトン放射光または波長250nm以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(3) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(5) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【請求項 18】 (I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

(II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(III) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(IV) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(V) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【請求項 19】 (i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

(ii) 積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程、

(iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、

(v) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(vi) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(vii) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【請求項 20】 前記工程 (ii) において、多孔質内に染み込ませる液体として、水または有機溶剤を使用する請求項 19 記載の製造方法。

【請求項 21】 多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させるに際し、粒子径 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ の導電性金属粒子を付着量 $0.001 \sim 4.0 \text{ g/ml}$ で付着させる請求項 9 乃至 20 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、異方性導電膜とその製造方法に関し、さらに詳しくは、半導体デバイスのバーンイン試験などに好適に使用することができる異方性導電膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの初期故障を取り除くスクリーニング手法の一つとして、バーンイン試験が行われている。バーンイン試験では、半導体デバイスの動作条件よりも高温かつ高圧の加速ストレスを印加し、故障発生を加速して短時間で不良品を取り除いている。例えば、パッケージングされた半導体デバイスをバーンインボードに多数個配置し、高温槽中にて、外部から加速ストレスとなる電源電圧及び入力信号を一定時間印加する。その後、半導体デバイスを外部に取り出して、良品と不良品との判定試験を行う。判定試験では、半導体デバイスの欠陥によるリーク電流の増加、多層配線の欠陥による不良品、コンタクトの欠陥などを判定する。バーンイン試験は、半導体ウェハの状態でも行われている。

【0003】

例えば、半導体ウェハのバーンイン試験を行う場合、半導体ウェハ表面のアルミニウムなどからなる電極パッドを介して試験を行う。その際、半導体ウェハの電極パッドと測定装置のヘッド電極との間の電極高さのバラツキによる接触不良を補うため、通常、これらの電極間に、膜厚方向のみに導電性を有するコンタクトシートを挟んで試験を行う。このコンタクトシートは、表面電極に対応するパターンに従って配置された導通部（「導电路」または「電極部」ともいう）において、膜厚方向のみに導電性を示すという特性により、異方性導電膜（「異方性導電シート」ともいう）と呼ばれる。

【0004】

従来、エレクトロニクス技術分野において、パッケージされた集積回路をプリント配線板に接続するなどの目的で、図6に示すように、平坦な多孔質可撓性材料63を非導電性の絶縁部とし、少なくとも1つの鉛直方向（Z軸方向）に画定された断面内に導電性金属を充填し、かつ、エポキシ樹脂などの接着剤を充填して固定した導通部62を形成した異方性導電部材61が知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この異方性導電部材61は、バーンイン試験用の異方性導電膜として使用すると、検査時の押圧によって導通部62が座屈して、弾性回復しないため、検査毎に使い捨てにせざるを得ない。そのため、検査にコストがかかりすぎることになる。したがって、この異方性導電部材61は、頻回の使用が求められるバーンイン試験用の異方性導電膜には適していない。

【0005】

また、図7に示すように、エポキシ系樹脂材料など熱硬化性樹脂から形成された封止用絶縁シート74の膜厚方向に複数の貫通孔を設け、これらの貫通孔の中に、エラストマーに導電性粒子73を分散させた導电路形成用材料を充填して、導电路72を形成した構造の半導体素子実装用シート71が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。導電性粒子としては、例えば、金属や合金の粒子、あるいはポリマー粒子の表面を導電性金属でめっきした構造のカプセル型導電性粒子などが使用されている。

【0006】

半導体素子実装用シート 71 を膜厚方向に押圧すると、導電路 72 のエラストマーが圧縮されて導電性粒子 73 が連結することにより、導電路の膜厚方向のみに電氣的導通が得られる。しかし、この半導体素子実装用シート 71 は、バーンイン試験用の異方性導電膜として使用すると、膜厚方向に導通を得るのに高圧縮荷重を必要とし、しかもエラストマーの劣化により弾性が低下するため、頻回の使用ができない。したがって、このような構造の半導体素子実装用シートは、半導体ウェハなどのバーンイン試験用の異方性導電膜としては適していない。

【0007】

他方、半導体ウェハなどのバーンイン試験用インターポザ(interposer)などとして用いられる異方性導電膜には、半導体ウェハの表面電極を測定装置のヘッド電極に接続したり、半導体ウェハからの配線を半導体パッケージの端子と接続することなどに加えて、応力緩和の作用も求められている。そのため、異方性導電膜には、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能であること、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適していることが求められている。また、高密度実装などに伴って、検査に使用する異方性導電膜の各導通部の大きさやピッチなどのパターンをファイン化することが要求されている。しかし、従来技術では、これらの要求に充分に応えることができる異方性導電膜を開発することができなかった。

【0008】

【特許文献1】

特表平10-503320号公報 (第1-3頁、図4)

【特許文献2】

特開平10-12673号公報 (第1-2頁、図1)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、主として半導体ウェハなどの検査に用いられる異方性導電膜であって、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能で、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適している異方性導電膜を提供することにある。また、本発明の目的は、各導通部の大きさやピッチなどをファイン化

することができる異方性導電膜を提供することにある。

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究する過程で、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜が適度の弾性を有し、弾性回復が可能なため、異方導電性膜の基膜として適していることに着目した。しかし、多孔質膜の特定部位の多孔質構造内に導電性金属を充填して、導電性金属塊からなる導通部を形成する方法では、圧縮荷重時に導電性金属塊が座屈して弾性回復しないため、繰り返し使用することができない。

【0011】

そこで、さらに研究を続けた結果、多孔質膜の複数箇所に、膜厚方向に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる方法により、導通部を形成すると、導通部での多孔質構造を保持することができることを見出した。もちろん、導通部においては、多孔質構造の樹脂部には導電性金属が付着しているため、多孔質膜が本来有している多孔質構造を完全には保持することができないものの、ある程度の範囲で多孔質構造を保持させることができる。すなわち、本発明の異方性導電膜は、導通部が多孔質状となっている。

【0012】

したがって、本発明の異方性導電膜は、基膜だけではなく、導通部も弾性と弾性回復性を有しており、頻回の使用が可能である。また、本発明の異方性導電膜は、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能である。さらに、本発明の異方性導電膜は、導通部や導通部間のピッチなどをファイン化することもできる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部がそれぞれ独立して設けられていることを特徴とする異方性導電膜が提供される。

【0014】

また、本発明によれば、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法が提供される。

【0015】

さらに、本発明によれば、下記1～3に示される異方性導電膜の製造方法が提供される。

【0016】

1. (1) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

(2) 一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトロン放射光または波長250nm以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(3) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(5) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【0017】

2. (I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の

積層体を形成する工程、

(II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(III) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(IV) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(V) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【0018】

3. (i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、

(ii) 積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程、

(iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、

(iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、

(V) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、

(vi) 両面のマスク層を剥離する工程、及び

(vii) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程

の各工程により、多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を

付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設けることを特徴とする異方性導電膜の製造方法。

【0019】

【発明の実施の形態】

1. 多孔質膜（基膜）；

半導体ウェハなどのバーンイン試験用異方性導電膜は、基膜の耐熱性に優れていることが好ましい。異方性導電膜は、横方向（膜厚方向とは垂直方向）に電気絶縁性であることが必要である。したがって、多孔質膜を形成する合成樹脂は、電気絶縁性であることが必要である。

【0020】

基膜として使用する多孔質膜を形成する合成樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリふっ化ビニリデン（PVDF）、ポリふっ化ビニリデン共重合体、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）などのフッ素樹脂；ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、変性ポリフェニレンエーテル（mPPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、液晶ポリマー（LCP）などのエンジニアリングプラスチック；などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性、加工性、機械的特性、誘電特性などの観点から、PTFEが好ましい。

【0021】

合成樹脂からなる多孔質膜を作製する方法としては、造孔法、相分離法、溶媒抽出法、延伸法、レーザ照射法などが挙げられる。合成樹脂を用いて多孔質膜を形成することにより、膜厚方向に弾性を持たせることができるとともに、誘電率を更に下げることができる。

【0022】

異方性導電膜の基膜として使用する多孔質膜は、気孔率が20～80％程度であることが好ましい。多孔質膜は、平均孔径が10 μ m以下あるいはバブルポイ

ントが 2 kPa 以上であることが好ましく、導通部のファインピッチ化の観点からは、平均孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下あるいはバブルポイントが 10 kPa 以上であることがより好ましい。多孔質膜の膜厚は、使用目的や使用箇所に応じて適宜選択することができるが、通常、 3 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下である。特にバーンイン試験用の異方性導電膜では、多孔質膜の膜厚は、多くの場合、好ましくは $5\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $15\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0023】

多孔質膜の中でも、延伸法により得られた多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（以下、「多孔質PTFE膜」と略記）は、耐熱性、加工性、機械的特性、誘電特性などに優れ、しかも均一な孔径分布を有する多孔質膜が得られ易いため、異方性導電膜の基膜として最も優れた材料である。

【0024】

本発明で使用する多孔質PTFE膜は、例えば、特公昭42-13560号公報に記載の方法により製造することができる。まず、PTFEの未焼結粉末に液体潤滑剤を混合し、ラム押し出しによってチューブ状または板状に押し出す。厚みの薄いシートが所望な場合は、圧延ロールによって板状体の圧延を行う。押出圧延工程の後、必要に応じて、押出品または圧延品から液体潤滑剤を除去する。こうして得られた押出品または圧延品を少なくとも一軸方向に延伸すると、未焼結の多孔質PTFEが膜状で得られる。未焼結の多孔質PTFE膜は、収縮が起らないように固定しながら、PTFEの融点である 327°C 以上の温度に加熱して、延伸した構造を焼結・固定すると、強度の高い多孔質PTFE膜が得られる。多孔質PTFE膜がチューブ状である場合には、チューブを切り開くことにより、平らな膜にすることができる。

【0025】

延伸法により得られた多孔質PTFE膜は、それぞれPTFEにより形成された非常に細い繊維（フィブリル）と該繊維によって互いに連結された結節（ノード）とからなる微細繊維状組織を有している。多孔質PTFE膜は、この微細繊維状組織が多孔質構造を形成している。

【0026】

2. 導通部（電極部）の形成：

本発明では、合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部をそれぞれ独立して設ける。

【0027】

基膜の複数箇所に導通部を形成するには、先ず、導電性金属を付着する位置を特定する必要がある。導電性金属を付着させる位置を特定する方法としては、例えば、多孔質膜に液体レジストを含浸させて、パターン状に露光し、現像して、レジスト除去部を導電性金属の付着位置とする方法がある。本発明では、多孔質膜の特定位置の膜厚方向に微細な貫通孔を形成して、該貫通孔の壁面を導電性金属の付着位置とする方法を好適に採用することができる。多孔質膜に多数の貫通孔を形成する本発明の方法は、フォトリソグラフィ技術を用いる前者の方法に比べて、ファインピッチで導電性金属を付着させる場合に適している。また、多孔質膜に多数の貫通孔を形成する方法は、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以下、さらには $25\mu\text{m}$ 以下の微細な直径の導通部を形成するのに適している。

【0028】

本発明では、多孔質膜からなる基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて導通部を形成する。フォトリソグラフィ技術を用いる方法では、無電解めっき法などによりレジスト除去部に導電性金属粒子を析出させて、多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させる。この場合、レジスト除去部の第一表面から第二表面に貫通する状態となるように、多孔質構造の樹脂部に導電性金属を連続して付着させる。貫通孔を形成する本発明に特有の方法では、貫通孔の壁面に露出している多孔質構造の樹脂部に、無電解めっき法などにより導電性金属粒子を析出させる方法により付着させる。

【0029】

多孔質構造の樹脂部とは、多孔質膜の多孔質構造を形成している骨格部を意味

している。多孔質構造の樹脂部の形状は、多孔質膜の種類や多孔質膜の形成方法によって異なっている。例えば、延伸法による多孔質 PTFE 膜の場合には、多孔質構造は、それぞれ PTFE からなる多数のフィブリルと該フィブリルによって互に連結された多数のノードとから形成されているので、その樹脂部は、これらのフィブリルとノードである。

【0030】

多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させて導通部を形成する。この際、導電性金属の付着量を適度に制御することによって、導通部での多孔質構造を保持することができる。本発明の異方性導電膜では、導電性金属が多孔質構造の樹脂部の表面に沿って付着しているため、導電性金属層が多孔質構造と一体となって多孔質状構造となっており、その結果、導通部が多孔質状となっていることができる。

【0031】

無電解めっき法などを採用すると、導電性金属粒子が多孔質構造の樹脂部に付着する。本発明の異方性導電膜では、多孔質膜を構成する多孔質構造（多孔性）をある程度維持したまま、導電性金属粒子が付着した状態が得られる。多孔質構造の樹脂部の太さ（例えば、フィブリルの太さ）は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。導電性金属粒子の粒子径は、 $0.001\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。導電性金属粒子の付着量は、多孔性と弾性を維持するために、 $0.01\sim 4.0\text{ g/ml}$ 程度とすることが好ましい。基膜となる多孔質膜の気孔率にもよるが、導電性金属粒子の付着量が多すぎると、異方性導電膜の弾性が大きくなりすぎて、通常の使用圧縮荷重では、異方性導電膜の弾性回復性能が著しく低下する。導電性金属粒子の付着量が少なすぎると、圧縮荷重を加えても膜厚方向への導通を得ることが困難になる。

【0032】

貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる方法について、図面を参照しながら説明する。図 1 は、貫通孔が形成された多孔質膜の斜視図である。多孔質膜（基膜）1 には、第一表面 2 から第二表面 3 にかけて貫通する貫通孔 4 が複数箇所に形成されてる。これらの貫通孔は、一般に、所定のパターン

で多孔質膜に形成される。図2は、図1のA-A'線に沿った断面図であり、貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が付着して導通部を形成している状態を示している。図2において、多孔質膜6は、基膜となっており、所定の複数箇所に貫通孔4が設けられており、貫通孔壁面の多孔質構造の樹脂部には導電性金属粒子が付着して導通部5が形成されている。この導通部は、多孔質構造の樹脂部の表面に付着して形成されているため、多孔質としての特性を有しており、膜厚方向に圧力（圧縮荷重）を加えることにより、膜厚方向のみに導電性が付与される。圧力を除去すると、導通部を含む異方性導電膜全体が弾性回復するので、本発明の異方性導電膜は、繰り返して使用することができる。

【0033】

図3は、図2の1つの導通部の拡大断面図であり、aは、貫通孔の直径を表わし、bは、導電性金属粒子が付着して形成された導通部（電極）の直径（外径）を表わす。導電性金属粒子は、貫通孔の壁面において、多孔質構造の中に若干浸透した状態で付着するため、導通部の直径bは、貫通孔の直径aより大きい。

【0034】

本発明の異方性導電膜は、圧縮荷重が加えられていない状態では、導通部の抵抗値が大きく、所定の圧縮荷重を加えた時に導通部の抵抗値が 0.5Ω 以下となることが望ましい。導通部の抵抗値の測定は、図5に示す導通確認装置を用いて行うが、その詳細は、実施例において説明する。

【0035】

図1に示すように、多孔質膜の複数箇所に貫通孔を設けただけでは、無電解めっき法などで貫通孔の壁面のみに導電性金属を付着させることは困難である。例えば、多孔質膜として多孔質PTFE膜を使用すると、無電解めっきにより、貫通孔の壁面だけではなく、全体の多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が析出してしまう。そこで、本発明では、例えば、マスク層を用いて、貫通孔の壁面のみに導電性金属を付着させる方法を提案する。具体的には、貫通孔の壁面のみに導電性金属を析出させるため、無電解めっきにおける化学還元反応を促進する触媒粒子が基膜の表面に付着しないよう、基膜の両表面にマスク層を形成する。

【0036】

例えば、基膜として延伸法による多孔質 P T F E 膜を使用する場合、マスク層として使用する材料は、基膜との密着性が良好であり、基膜と同時に貫通孔が形成でき、マスク層としての役割を終えたあとには基膜との剥離が容易であることから、基膜と同材料の P T F E 膜であることが好ましい。また、貫通孔を形成するエッチング速度を高めることができ、マスク層としての役割を終えたあと基膜との剥離をさらに容易にすることができる点から、マスク層は多孔質 P T F E 膜であることがより好ましい。マスク層の多孔質 P T F E 膜は、剥離し易さの観点から、気孔率 20～80%程度のものが好ましく、その膜厚は、3 mm 以下であることが好ましく、1 mm 以下であることがより好ましく、100 μ m 以下であることが特に好ましい。また、その平均孔径は、マスク層としての耐水性の観点から、10 μ m 以下（あるいはバブルポイントが 2 k P a 以上）であることが好ましい。

【0037】

延伸法により得られた多孔質 P T F E 膜(A)を基膜として使用し、同じ材質の P T F E 膜、好ましくは多孔質 P T F E 膜(B)及び(C)をマスク層として使用する場合について、図4を参照しながら説明する。図4に示すように、多孔質 P T F E 膜(A)43からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質 P T F E 膜(B)44及び(C)45を融着させて3層構成の積層体を形成する。より具体的に、これらの多孔質 P T F E 膜を図4に示すように3層に重ね合わせ、その両面を2枚のステンレス板41, 42で挟む。各ステンレス板は、平行面を有している。各ステンレス板を320～380℃の温度で30分間以上加熱することにより、3層の多孔質 P T F E 膜を互いに融着させる。多孔質 P T F E 膜の機械的強度を高めるために、加熱処理後は冷却水などで急冷することが好ましい。このようにして、3層構成の積層体を形成する。

【0038】

多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成する方法としては、例えば、化学エッチング法、熱分解法、レーザ光や軟X線照射によるアブレーション法、超音波法などが挙げられる。基膜として延伸法による多孔質 P T F E 膜を使用する場合には、シンクロトロン放射光または波長 250 nm 以下のレーザ光を照射す

る方法、及び超音波法が好ましい。

【0039】

多孔質 P T F E 膜を基膜として使用し、かつ、シンクロトロン放射光または波長 2 5 0 n m 以下のレーザ光の照射により貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の製造方法は、好ましくは、(1) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、(2) 一方のマスク層の表面から、所定のパターン状にそれぞれ独立した複数の光透過部を有する光遮蔽シートを介して、シンクロトロン放射光または波長 2 5 0 n m 以下のレーザ光を照射することにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、(3) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、(4) 両面のマスク層を剥離する工程、及び(5) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法である。

【0040】

光遮蔽シートとしては、例えば、タングステンシートが好ましい。タングステンシートにパターン状の複数の開口部を形成して、該開口部を光透過部（以下、単に「開口部」ということがある）とする。光遮蔽シートの複数の開口部より光が透過し照射された箇所は、エッチングされて貫通孔が形成される。

【0041】

光遮断シートの開口部のパターンは、円形、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意の形状が可能である。開口部の孔径は、一辺もしくは径が 0 . 1 μ m 以上で、使用する多孔質 P T F E 膜の平均孔径より大きければよい。貫通孔の孔径は、作製される異方性導電膜の導通部（電極）のサイズを決定するので、作製したい導通部のサイズに応じて適宜形成すればよいが、異方性導電膜を、例えば半導体ウェハのバーンイン試験用インターポーザとして使用する場合には、5 ~ 1 0 0 μ m が好ましく、5 ~ 3 0 μ m がより好ましい。導通部（電極）間ピッチは、5 ~ 1 0 0 μ m が好ましい。

【0042】

超音波法により、多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成するには、図10に示すように、先端部に少なくとも1本のロッド102を取り付けた超音波ヘッド101を用いて、該ロッド102の先端を多孔質膜103の表面に押付けて超音波エネルギーを加える。貫通孔を形成する工程では、多孔質膜103は、例えば、シリコン、セラミックス、ガラス等の硬質材料から形成された板状体104の上に載置する。板状体を用いる代わりに、多孔質膜の上下にロッド同士を対向させてもよい。

【0043】

ロッドとしては、金属、セラミックス、ガラス等の無機材料で形成された棒状体が好ましい。ロッドの直径は、特に限定されないが、ロッドの強度、作業性、所望とする貫通孔の孔径などの観点から、通常0.05～0.5mmの範囲から選択される。ロッドの断面形状は、一般に円形であるが、それ以外に、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意の形状であってもよい。超音波ヘッド101の先端部には、ロッド102を1本だけ取り付けるのではなく、多数本のロッドを取り付けて、多孔質膜に多数の開口部を一括加工により成形してもよい。

【0044】

ロッド102の押付け圧力は、ロッド1本当たり通常1gf～1kgf、好ましくは1～100gfの範囲内である。超音波の周波数は、通常5～500kHz、好ましくは10～50kHzの範囲内である。超音波の出力は、ロッド1本当たり通常1～100W、好ましくは5～50Wの範囲内である。

【0045】

ロッド102を多孔質膜103の表面に押し付けて超音波ヘッドを稼働させると、ロッドの先端が押し付けられた多孔質膜の付近のみに超音波エネルギーが加えられて、超音波による振動エネルギーによって局所的に温度が上昇し、その部分の樹脂成分が溶融、蒸発等により分解して、多孔質膜に貫通孔が形成される。

【0046】

一般に、多孔質PTFE膜は、機械加工により貫通孔を形成することが困難である。例えば、通常のパンチング法により多孔質PTFE膜に貫通孔を形成すると、バリが発生して、綺麗で正確な形状の貫通孔を形成することが困難である。

これに対して、前述の超音波法により加工すると、多孔質 P T F E 膜に容易かつ安価に所望の形状の貫通孔を形成することができる。

【0047】

貫通孔の断面形状は、円形、星型、八角形、六角形、四角形、三角形など任意である。貫通孔の孔径は、小さな孔径が適した用途分野では、通常 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度にすることができ、他方、比較的大きな孔径が適した分野では、通常 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $300 \sim 800 \mu\text{m}$ 程度にすることができる。

【0048】

多孔質 P T F E 膜を基膜として使用し、かつ、超音波法により多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の製造方法は、好ましくは、(I) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層としてポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、(II) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成する工程、(III) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、(IV) 両面のマスク層を剥離する工程、及び(V) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法である。

【0049】

多孔質 P T F E 膜を基膜として使用し、かつ、超音波法により多孔質膜の特定位置の膜厚方向に貫通孔を形成する工程を含む異方性導電膜の他の好ましい製造方法としては、例えば、(i) 多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(A)からなる基膜の両面に、マスク層として多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜(B)及び(C)を融着させて3層構成の積層体を形成する工程、(ii) 積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程、(iii) 先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、積層体にパターン状の貫通孔を形成す

る工程、(iv) 積層体を昇温して、多孔質内の凍結体を液体に戻して除去する工程、(V) 貫通孔の壁面を含む積層体の全表面に化学還元反応を促進する触媒粒子を付着させる工程、(vi) 両面のマスク層を剥離する工程、及び(vii) 無電解めっきにより貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属を付着させる工程を含む製造方法が挙げられる。

【0050】

3層構成の積層体を用いる場合、図10に示す貫通孔の形成方法では、先端部に少なくとも1本のロッド102を取り付けた超音波ヘッド101を用いて、該ロッド102の先端を積層体（通常、3層構成の多孔質PTFE膜）103の表面に押付けて超音波エネルギーを加える。

【0051】

積層体の多孔質内に液体を染み込ませて、該液体を凍結させる工程を含む製造方法では、3層構成の多孔質PTFE膜からなる積層体の多孔質内部に水またはアルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール）等の有機溶媒などの液体を染み込ませ、冷却して液体を凍結させる。染み込ませた液体が凍結状態にある間に、先端部に少なくとも1本のロッドを有する超音波ヘッドを用いて、該ロッドの先端を積層体の表面に押付けて超音波エネルギーを加えることにより、加工性が改善され、パターン状の貫通孔を綺麗に形成することができる。冷却温度は、液体として水を使用する場合、零度以下、好ましくは -10°C 以下にまで冷却して凍結させると、加工性が良好となる。アルコール等の有機溶媒の場合には、 -50°C 以下、望ましくは液体窒素温度まで冷却すると、加工性が良好となる。有機溶媒は、常温で液体であるものが好ましい。アルコール等の有機溶媒は、2種以上の混合物であってもよく、あるいは水を含んでいるものでもよい。

【0052】

電気絶縁性の多孔質膜を導電化する方法としては、スパッタ法、イオンプレーティング法、無電解めっき法などが挙げられるが、多孔質構造の樹脂部に導電性金属を析出させて付着させるには、無電解めっき法が好ましい。無電解めっき法では、通常、めっきを析出させたい箇所に化学還元反応を促進する触媒を付与す

る必要がある。多孔質膜の特定の箇所の多孔質構造の樹脂部のみにめっきを行うには、当該箇所のみ触媒を付与する方法が有効である。

【0053】

例えば、膜厚方向に任意の形の微細な貫通孔が形成された多孔質 PTFE 膜の壁面（孔壁）のみを無電解銅めっきにて導電性を付与する場合、マスク層を形成した 3 層融着状態の積層体に貫通孔を形成し、そして、この積層体をパラジウム-スズコロイド触媒付与液に十分攪拌しながら浸漬する。触媒付与液に浸漬後、両表面のマスク層 (B) 及び (C) を剥離すると、貫通孔の壁面のみに触媒コロイド粒子が付着した多孔質 PTFE 膜 (A) を得ることができる。該多孔質 PTFE 膜 (A) をめっき液に浸漬することにより、貫通孔の壁面のみに銅を析出させることができ、それによって、筒状の導通部（電極）が形成される。銅以外に、ニッケル、銀、金、ニッケル合金などでも、同様の方法により導通部を形成することができるが、特に高導電性が必要な場合は、銅を使用することが好ましい。3 層構成の積層体に貫通孔を形成する方法としては、シンクロトン放射光もしくは 250 mm 以下のレーザ光を照射する方法、及び超音波法が好ましい。

【0054】

めっき粒子（結晶粒）は、初め多孔質 PTFE 膜の貫通孔の壁面に露出した微細繊維（フィブリル）に絡むように析出するので、めっき時間をコントロールすることにより、導電性金属の付着状態をコントロールすることができる。無電解めっき時間が短すぎると、膜厚方向への導電性を得ることが困難になる。無電解めっき時間が長すぎると、導電性金属が多孔質状ではなく金属塊になり、通常の使用圧縮荷重では弾性回復が困難になる。適度なめっき量とすることにより、多孔質状の導電性金属層が形成され、弾性ととも膜厚方向への導電性も与えることが可能となる。

【0055】

上記のように作製された筒状の導通部（電極）は、酸化防止及び電気的接触性を高めるため、酸化防止剤を使用するか、貴金属もしくは貴金属の合金で被覆しておくことが好ましい。貴金属としては、電気抵抗の小さい点で、パラジウム、ロジウム、金が好ましい。貴金属等の被覆層の厚さは、0.005～0.5 μm

が好ましく、0.01～0.1 μm がより好ましい。この被覆層の厚みが薄すぎると、電気的接触性の改善効果が小さく、厚すぎると、被覆層が剥離しやすくなるため、いずれも好ましくない。例えば、導通部を金で被覆する場合、8 nm 程度のニッケルで導電性金属層を被覆した後、置換金めっきを行う方法が効果的である。

【0056】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。物性の測定法は、以下の通りである。

【0057】

(1) バブルポイント (BP) :

延伸法による多孔質 PTFE 膜のバブルポイントは、イソプロピルアルコールを使用して、ASTM-F-316-76 に従って測定した。

【0058】

(2) 気孔率:

延伸法による多孔質 PTFE 膜の気孔率は、ASTM D-792 に従って測定した。

【0059】

(3) 導通開始荷重:

図5に示す導通確認装置を用いて、異方性導電膜の導通開始荷重を測定した。図5に示す導通確認装置において、異方性導電膜51を、金めっきを施した銅板(「Au板」と呼ぶ)52上に置く、その全体を重量計56上に載置する。プローブとして外径3 mm ϕ の銅柱53を使用し、荷重を加える。異方性導電膜の抵抗値を4針法により測定する。抵抗値が0.5 Ω 以下を示した荷重から押圧荷重を算出し、導通開始荷重とした。図5において、54は定電流電源を示し、55は電圧計を示す。

【0060】

(4) 導通試験回数:

異方性導電膜を5mm角に切り取り、試料とした。セイコーインスツルメンツ(株)製TMA/SS120Cを使用し、常温、窒素ガス雰囲気下、3mmφの石英を押し込みプローブとして使用し、針入法により弾性回復性能を検証した。各異方性導電膜が導通するように、膜厚歪みが38%となる荷重で加重と未加重を10回繰り返し、その後の膜厚変化と導通開始荷重での再導通試験を行った。

【0061】

[実施例1]

面積10cm角で、気孔率60%、平均孔径0.1μm(BP=150kPa)、膜厚30μmの延伸法による多孔質PTFE膜3枚を重ね合わせて、厚さ3mm、縦150mm、横100mmのステンレス板2枚の間に挟み、ステンレス板の荷重とともに350℃で30分間加熱処理した。加熱後、ステンレス板の上から水にて急冷し、3層に融着された多孔質PTFE膜の積層体を得た。

【0062】

次いで、開口率9%、開口径15μmφ、ピッチ80μmで均等配列に開口したタングステンシートを積層体の片面に重ねて、シンクロトロン放射光を照射して、膜厚さ方向へ孔径15μmφ、80μmピッチで均等に配置された貫通孔を形成した。

【0063】

15μmφの貫通孔を形成した積層体をエタノールに1分間浸漬して親水化した後、100ml/Lに希釈したメルテックス(株)製メルプレートPC-321に、60℃の温度で4分間浸漬し脱脂処理を行った。さらに、積層体を10%硫酸に1分間浸漬した後、プレディップとして、0.8%塩酸にメルテックス(株)製エンプレートPC-236を180g/Lの割合で溶解した液に2分間浸漬した。

【0064】

さらに、積層体を、メルテックス(株)製エンプレートアクチベータ444を3%、エンプレートアクチベータアディティブを1%、塩酸を3%溶解した水溶液にメルテックス(株)製エンプレートPC-236を150g/Lの割合で溶解した液に5分間浸漬して、触媒粒子を積層体の表面及び貫通孔の壁面に付着さ

せた。次に、積層体をメルテックス（株）製エンプレートPA-360の5%溶液に5分間浸漬し、パラジウム触媒核の活性化を行った。その後、第1層と第3層のマスキング層を剥離して、貫通孔の壁面のみに触媒パラジウム粒子が付着した多孔質PTFE膜（基膜）を得た。

【0065】

メルテックス（株）製メルプレートCu-3000A、メルプレートCu-3000B、メルプレートCu-3000C、メルプレートCu-3000Dをそれぞれ5%、メルプレートCu-3000スタビライザーを0.1%で建浴した無電解銅めっき液に、十分エアージョーリングを行いながら、上記基膜を20分間浸漬して、15 μ m ϕ の貫通孔の壁面のみを銅粒子にて導電化した（電極の外径=25 μ m）。さらに、5ml/Lで建浴したメルテックス（株）製エンテックCu-56に30秒間浸漬して、防錆処理して、多孔質PTFE膜を基膜とする異方性導電膜を得た。

【0066】

めっき工程において、無電解銅めっきのプレディップ工程と触媒付与工程の間以外の各液浸漬後は、蒸留水にて30秒間から1分間程度水洗を行った。各液の温度は、脱脂処理を除いて全て常温（20～30℃）で行った。

【0067】

上記のようにして得られた多孔質PTFE膜を基膜とする異方性導電膜を10mm角に切り取り、図5に示す装置にて導通開始荷重を測定した。プローブは、3mm ϕ の銅柱を使用し、抵抗値を4針法にて測定した。低抵抗値が0.5 Ω 以下となった荷重から押圧荷重を算出し、導通開始荷重圧とすることとした。その結果、導通開始荷重圧は6kPaであった。

【0068】

また、異方性導電膜を5mm角に切り取り、セイコーインスツルメンツ（株）製TMA/SS120Cを使用し、常温、窒素ガス雰囲気下、石英3mm ϕ を押し込みプローブとして使用し、針入法により弾性回復性能を検証した。合計10回の加重と未加重を繰り返し、その各回で膜厚変位と膜厚方向導通試験を行った。抵抗値は、上記同様0.5 Ω 以下を示せば導通ありとした。その結果、導通開

始荷重圧は、6 kPa であった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが 38 % となる荷重圧の 27.7 kPa で 10 回の加重と未加重を繰り返した後も、未加重時は試験前の膜厚を実質的に維持し、導通開始荷重圧の 6 kPa でも導通が確認できた。

【0069】

[実施例 2]

実施例 1 と同様の方法、同様の条件にて、多孔質 PTFE 膜 3 枚を融着して積層体を形成した。この積層体に $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ の貫通孔を形成し、次いで、めっき前処理を行った。マスク層の剥離後、無電解銅めっき液に十分エアージェットを行いながら基膜を 20 分間浸漬し、 $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ の貫通孔の壁面のみに銅粒子を付着させて導電化し（電極の外径 = $17\text{ }\mu\text{m}$ ）、さらに実施例 1 と同様の防錆処理を施して、延伸法による多孔質 PTFE 膜を基膜とする異方性導電膜を得た。得られた異方性導電膜を用いて、実施例 1 と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は、6 kPa であった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが 38 % となる荷重圧の 27.7 kPa で 10 回の加重と未加重を繰り返した後も、未加重時は試験前の膜厚を実質的に維持し、導通開始荷重圧の 6 kPa でも導通が確認できた。

【0070】

[比較例 1]

面積 10 cm^2 で、気孔率 60 %、平均孔径 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{BP} = 150\text{ kPa}$)、膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ の延伸法による多孔質 PTFE 膜 3 枚を積層し、厚さ 3 mm、縦 150 mm 、横 100 mm のステンレス板 2 枚の間に挟み、ステンレス板の荷重とともに 350°C で 30 分間加熱処理した。加熱後、ステンレス板の上から水にて急冷し、3 枚が融着し積層体を得た。

【0071】

次いで、開口率 9 %、開口径 $25\text{ }\mu\text{m}\phi$ 、ピッチ $60\text{ }\mu\text{m}$ で均等配列に開口したタングステンシートを積層体の片面に重ねて、シンクロトロン放射光を照射して、膜厚方向へ孔径 $25\text{ }\mu\text{m}\phi$ 、 $60\text{ }\mu\text{m}$ ピッチで均等に配置された貫通孔を形成した。

【0072】

25 μm ϕ の孔を形成した積層体をエタノールに1分間浸漬し親水化した後、100 ml/Lに希釈したメルテックス（株）製メルプレートPC-321に、水温60℃で4分間浸漬し、脱脂処理を行った。さらに、積層体を10%硫酸に1分間浸漬した後、プレディップとして0.8%塩酸にメルテックス（株）製エンプレートPC-236を180 g/Lの割合で溶解した液に2分間浸漬した。

【0073】

次に、メルテックス（株）製エンプレートアクチベータ444を3%、エンプレートアクチベータアディティブを1%、塩酸を3%溶解した水溶液にメルテックス（株）製エンプレートPC-236を150 g/Lの割合で溶解した液に、積層体を5分間浸漬して、触媒粒子を積層体の表面及び貫通孔の壁面に付着させた。さらに、積層体をメルテックス（株）製エンプレートPA-360の5%溶液に2分間浸漬し、パラジウム触媒核の活性化を行った。

【0074】

メルテックス（株）製メルプレートCu-3000A、メルプレートCu-3000B、メルプレートCu-3000C、メルプレートCu-3000Dをそれぞれ5%、メルプレートCu-3000スタビライザーを0.1%で建浴した無電解銅めっき液に十分エアージョーリングを行いながら上記積層体を5分間浸漬し、表面及び貫通孔の壁面を銅粒子にて導電化した。

【0075】

次いで、電気銅めっき液として、メルテックス（株）製カップークリームCLXを使用し、電流密度2 A/dm²にて30分間、電気銅めっきにて貫通孔を銅で充填した。マスク表面への過剰めっきを10%硫酸溶液に目視でマスク層の表面が見えるまで浸漬しエッチングしてから手で裂くようにマスク層を剥離し、膜厚方向に導通する外径25 μm ϕ の電極によって膜厚方向へのみ導電性を有し、かつ、膜表面に7 μm の突起電極をもった異方性導電膜を得た。

【0076】

この異方性導電膜を5 ml/Lで建浴したメルテックス（株）製エンテックCu-56に30秒間浸漬して防錆処理し、延伸法による多孔質PTFE膜を基膜

とし、各貫通孔に導電性金属が充填された異方性導電膜を得た。

【0077】

めっき工程において、無電解銅めっきのプレディップ工程と触媒付与工程の間以外の各液浸漬後は、蒸留水にて30秒間から1分間程度水洗を行った。各液の温度は、脱脂処理を除いて全て常温（20～30℃）で行った。

【0078】

このようにして、図8に示すように、多孔質PTFE膜83を基膜とし、各貫通孔に導電性金属が充填され、かつ、両面に突起がある導通部（電極）82を有する異方性導電膜81を得た。この異方性導電膜を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は3kPaであった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが38%となる荷重圧の37.0kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後は、膜厚が6.1μm減少し、導通開始荷重圧の3kPaでは導通が得られなかった。

【0079】

[比較例2]

所定量の架橋剤を添加したシリコーンゴム〔信越ポリマー（株）製、付加型RTVゴム KE1206〕にニッケル粒子〔日本アトマイズ加工（株）製、平均粒径10μm〕が80vol%となるように室温で配合し混合した。このコンパウンドをガラス板上にギャップ25μmのドクターナイフでキャストした後、80℃の恒温槽内で1時間硬化させ、厚さ約22μmの金属粒子がシリコーンエラストマー中に分散した異方性導電膜を得た。

【0080】

このようにして、図9に示すように、シリコーンゴムからなる基膜92の中に導電性粒子93が分散した構造の異方性導電膜91を得た。この異方性導電膜を用いて、実施例1と同様の試験を行ったところ、導通開始荷重圧は25kPaであった。十分な導通が得られ、かつ、膜厚歪みが38%となる荷重圧の28.0kPaで10回の加重と未加重を繰り返した後は、膜厚が0.7μm減少し、導通開始荷重圧の25kPaでは導通が得られなかった。

【0081】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|---|---------------|---------------|--------------------------|-------------------------|
| 基膜 | 多孔質 PTFE膜 | 多孔質 PTFE膜 | 多孔質 PTFE膜 | シリコーン ゴム |
| 貫通孔の直径 [μm] | 15 | 10 | 25 | なし |
| 膜厚 [μm] | 30 | 30 | 44 | 22 |
| 金属の状態 | 貫通孔の壁 面に析出 | 貫通孔の壁 面に析出 | 特定位置の多 孔質組織に塊 状で充填 | エラストマー に金属微粒子 を分散 |
| 電極径 [μm] | 25 | 17 | 25 | なし |
| 電極間距離 [μm] | 80 | 60 | 80 | なし |
| 金属種 | Cu | Cu | Cu | Ni |
| 導通開始荷重圧 [kPa] | 6 | 6 | 3 | 25 |
| 膜厚 38%歪み 10 回負荷後の膜厚 減少量 [μm] | 0 | 0 | 6.1 | 0.7 |
| 膜厚 38%歪み 10 回負荷後の導通 | あり | あり | なし | なし |

【0082】

(脚注) 比較例 1 の膜厚は、導通部の突起高さを含む。

【0083】

【発明の効果】

本発明によれば、膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能で、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適している異方性導電膜が提供される。また、本発明によれば、各導通部の大きさやピッチなどをファイン化することができる異方性導電膜が提供される。本発明の異方性導電膜は、主に半導体ウェハなどの検査用異方性導電膜として、低圧縮荷重で膜厚方向の電氣的導通が得られ、かつ、繰り返し荷重負荷でも、弾性により膜厚が復帰し、検査に繰り返し使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、貫通孔が形成された多孔質膜の斜視図である。

【図 2】

図 2 は、本発明の異方性導電膜において、各貫通孔の壁面で多孔質構造の樹脂部に導電性金属粒子が付着して導通部を形成している状態を示す断面図である。

【図 3】

図 3 は、貫通孔の直径 a と導通部（電極）の外径 b との関係を示す説明図である。

【図 4】

図 4 は、基膜を中心層とする積層体の製造工程を示す断面図である。

【図 5】

図 5 は、異方性導電膜の導通確認装置の断面略図である。

【図 6】

図 6 は、従来の異方性導電膜の一例を示す断面図である。

【図 7】

図 7 は、従来の異方性導電膜の他の一例を示す断面図である。

【図 8】

比較例 1 で作製した異方性導電シートの断面図である。

【図 9】

比較例 2 で作製した異方性導電シートの断面図である。

【図 10】

超音波法により、多孔質膜に貫通孔を形成する方法を示す説明図である。

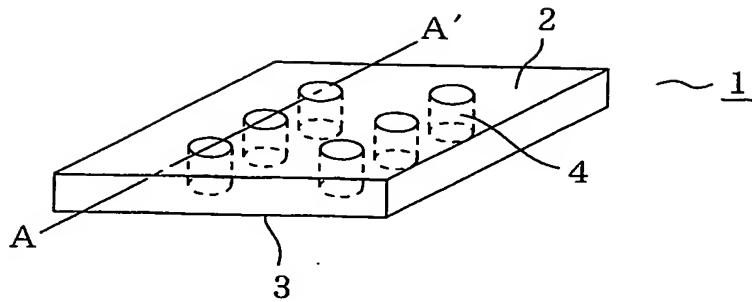
【符号の説明】

- 1：多孔質膜（基膜）、2：第一表面、3：第二表面、
4：貫通孔、5：導電性金属が付着した導通部、6：多孔質膜、
41、42：SUS板、43：基膜、44、45：マスク層、
51：異方性導電膜、52：Au板、53：銅柱、
54：定電流電源、55：電圧計、56：重量計、
61：異方性導電膜、62：導電性金属の塊（導通部）、63：多孔質膜、
71：異方性導電膜、72：導電路形成部、

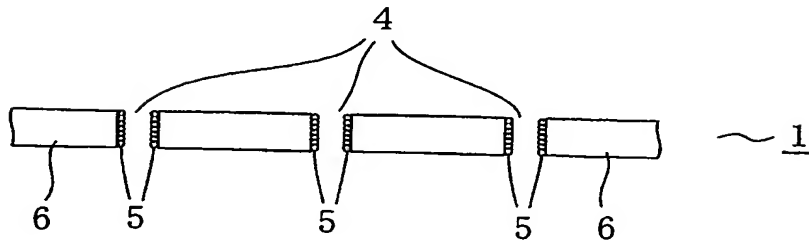
7 3 : カプセル型導電性粒子、7 4 : 熱硬化性樹脂からなる絶縁部、
8 1 : 異方性導電膜、8 2 : 導電性金属の塊（導通部）、8 3 : 多孔質膜、
9 1 : 異方性導電膜、9 2 : シリコーンゴム、9 3 : 導電粒子、
1 0 1 : 超音波ヘッド、1 0 2 : ロッド、1 0 3 : 多孔質膜、1 0 4 : 板状体。

【書類名】 図面

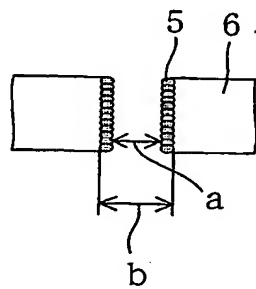
【図 1】



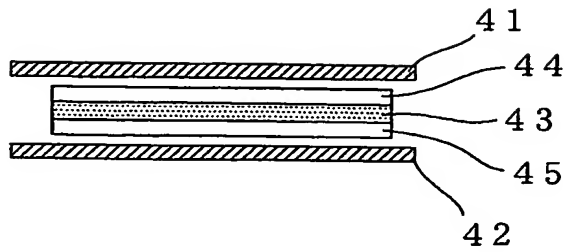
【図 2】



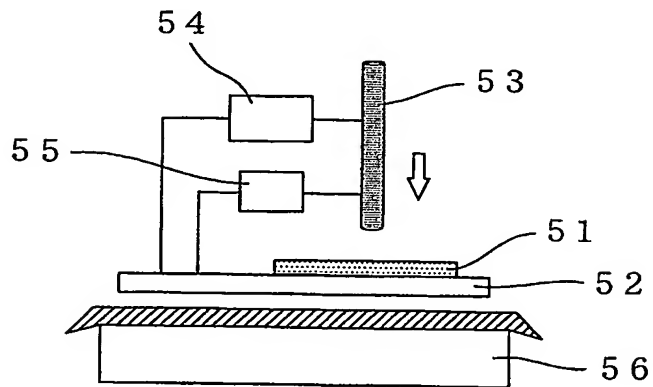
【図 3】



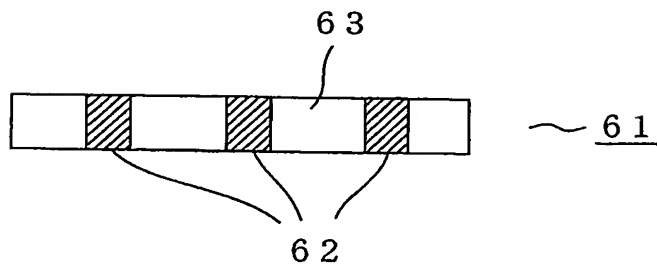
【図 4】



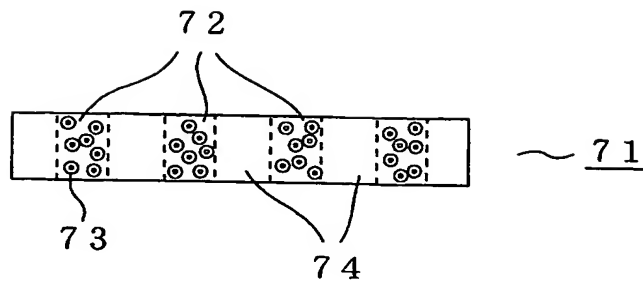
【図 5】



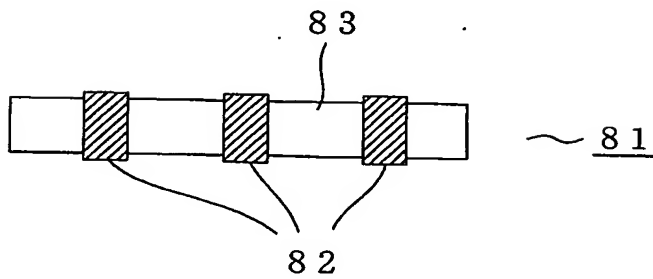
【図 6】



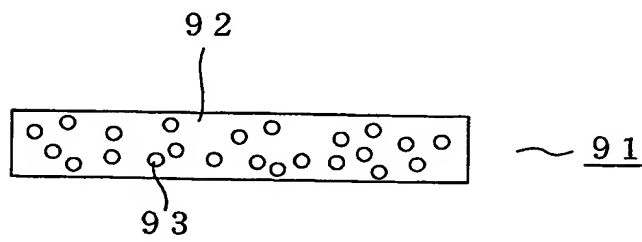
【図 7】



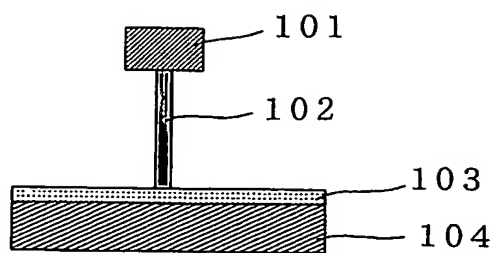
【図 8】



【図 9】



【図 10】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜厚方向に弾力性があり、低圧縮荷重で膜厚方向の導通が可能で、さらには、弾性回復が可能で、頻回の使用に適している異方性導電膜を提供すること。

【解決手段】 合成樹脂から形成された電気絶縁性の多孔質膜を基膜とし、該基膜の複数箇所に、第一表面から第二表面に貫通する状態で多孔質構造の樹脂部に付着した導電性金属により形成され、膜厚方向に導電性を付与することが可能な導通部がそれぞれ独立して設けられている異方性導電膜、及びその製造方法。

【選択図】 図 2

特願 2003-096173

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名

住友電気工業株式会社